

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-116218

(43)Date of publication of application : 27.04.1999

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

(21)Application number : 09-285360

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 17.10.1997

(72)Inventor : YAMAGUCHI CHIHARU
MATSUMURA YUJI
MATSUI FUMIO

(54) PRODUCTION OF SINGLE LAYERED NANOTUBE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce single layered nanotubes relatively uniform in diameter and length in a high yield.

SOLUTION: When carbon nanotubes are produced by a dry process such as laser beam vapor deposition, resistance heating, arc discharge, high-frequency induction heating, a plasma process, thermo-CVD, electron beam vapor deposition or combustion, starting material used is (1) highly metal dispersed carbon, that is, carbon contg. dispersed metal particles of ≤ 100 nm particle size, e.g. metal dispersed carbon obtd. by adding starting material for the metal to starting material for carbon and carrying out liq. phase reaction and carbonization, metal plated carbon, metal intercalated or doped carbon or a metal-carbon composite material obtd. by mechanical alloying, (2) metal combined carbon particles, that is, metal-carbon combined particles of ≤ 100 nm particle size, e.g. metal-carbon combined particles obtd. by feeding starting material for carbon such as methane and starting material for the metal such as an organometallic compd. into plasma or (3) methane and a metal or its compd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-116218

(43)公開日 平成11年(1999)4月27日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 1 B 31/02

識別記号
1 0 1

F I
C 0 1 B 31/02

1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-285360

(22)出願日 平成9年(1997)10月17日

(71)出願人 000000284
大阪瓦斯株式会社
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(72)発明者 山口 千春
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
大阪瓦斯株式会社内
(72)発明者 松村 雄次
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
大阪瓦斯株式会社内
(72)発明者 松井 文雄
京都府八幡市八幡北浦8-C-109
(74)代理人 弁理士 三枝 英二 (外10名)

(54)【発明の名称】 単層ナノチューブの製造方法

(57)【要約】

【課題】 糸径・糸長が比較的揃った単層ナノチューブを高収率で製造する。

【解決手段】 ドライブプロセス（例えば、レーザー蒸着法、抵抗加熱法、アーク放電法、高周波誘導加熱法、プラズマ法、熱CVD法、電子線蒸着法、燃焼法）によってカーボンナノチューブを製造する方法において、原料として、（1）金属高分散炭素、即ち、粒子サイズが100nm以下である金属粒子が分散した炭素、例えば、炭素原料に金属原料を加え液相反応後、炭化した金属分散炭素、金属メッキした炭素、金属をインターカレート又はドーブした炭素、メカニカルアロージング法により複合化した金属炭素複合材料、（2）金属複合化炭素粒子、即ち、粒子サイズが100nm以下である金属と炭素との複合化粒子、例えば、炭素原料（例えば、メタン）と金属原料（例えば、有機金属化合物）をプラズマ中に供給することにより得られる金属と炭素との複合化粒子、又は（3）メタン及び金属又は金属化合物を使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ドライブプロセスによってカーボンナノチューブを製造する方法において、ナノチューブを形成する黒鉛シートを粒子サイズが100nm以下である金属粒子を核として成長させることを特徴とする単層ナノチューブの製造方法。

【請求項2】 ドライブプロセスによってカーボンナノチューブを製造する方法において、原料として以下の

(1)～(3)からなる群から選ばれる1種又は2種以上を使用することを特徴とする単層ナノチューブの製造方法：

(1) 粒子サイズが100nm以下である金属粒子が分散した炭素、

(2) 粒子サイズが100nm以下である金属と炭素との複合化粒子、又は

(3) メタン及び金属又は金属化合物。

【請求項3】 ドライブプロセスによってカーボンナノチューブを製造する方法において、原料として以下の

(1)～(4)からなる群から選ばれる1種又は2種以上を使用することを特徴とする単層ナノチューブの製造方法：

(1) 炭素原料に金属原料を加え液層反応後、炭化した金属分散炭素、

(2) 金属メッキした炭素、

(3) 金属をインターカレート又はドーブした炭素、

(4) メカニカルアローイング法により複合化した金属炭素複合材料、又は

(5) 炭素原料と金属原料をプラズマ中に供給することにより得られる金属と炭素との複合化粒子。

【請求項4】 (5) 複合化粒子が、メタンと有機金属化合物をプラズマ中に供給することにより得られる金属と炭素との複合化粒子である請求項3に記載の単層ナノチューブの製造方法。

【請求項5】 ドライブプロセスが、レーザー蒸着法、抵抗加熱法、アーク放電法、高周波誘導加熱法、プラズマ法、熱CVD法、電子線蒸着法又は燃焼法である請求項1～4のいずれかに記載の単層ナノチューブの製造方法。

【請求項6】 カーボンナノチューブを生成させる容器の内壁沿いに不活性ガスを流通させながら、カーボンナノチューブを不活性ガス又は水素ガス中で生成させる請求項1～6のいずれかに記載の単層ナノチューブの製造方法。

【請求項7】 (1) 粒子サイズが100nm以下である金属粒子が分散した炭素又は(2) 粒子サイズが100nm以下である金属と炭素との複合化粒子からなるカーボンナノチューブ製造用原料。

【請求項8】 (1) 炭素原料に金属原料を加え液層反応後、炭化した金属分散炭素、(2) 金属メッキした炭素、(3) 金属をインターカレート又はドーブした炭

素、(4) メカニカルアローイング法により複合化した金属炭素複合材料、又は(5) 炭素原料と金属原料をプラズマ中に供給することにより得られる金属と炭素との複合化粒子からなる群から選ばれる1種又は2種以上からなるカーボンナノチューブ製造用原料。

【請求項9】 (5) 複合化粒子が、メタンと有機金属化合物をプラズマ中に供給することにより得られる金属と炭素との複合化粒子である請求項8に記載のカーボンナノチューブ製造用原料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブの製造方法及び製造用原料に関し、詳しくは、糸径・糸長が比較的揃った単層ナノチューブを高収率で製造するための方法及び製造用原料を提供する。

【0002】

【従来の技術】カーボンナノチューブは、黒鉛(グラファイト)シートが円筒状に閉じた構造を有するチューブ状の炭素である。カーボンナノチューブには、黒鉛シートが円筒状に閉じた多層構造を有する多層ナノチューブと、黒鉛シートが円筒状に閉じた単層構造を有する単層ナノチューブとがある。多層ナノチューブは、1991年に飯島により発見された。すなわち、アーク放電法の陰極に堆積した炭素の塊の中に、多層ナノチューブが存在することが発見された。その後、多層ナノチューブの研究が積極的になされ、近年は多層ナノチューブを多量に合成できるまでにもなった。

【0003】単層ナノチューブの合成は、1993年に飯島とI.B.M.のグループにより同時に報告された。単層ナノチューブの電子状態は理論的に予測されており、ラセンの巻き方により電子物性が金属的性質から半導体的性質まで変化すると考えられている。従って、単層ナノチューブは、未来の電子材料として有望視されている。単層ナノチューブのその他の用途としては、ナノエレクトロニクス材、電界電子放出エミッタ、高指向性放射源、軟X線源、一次元伝導材、高熱伝導材、水素貯蔵材等が考えられる。また、表面の官能基化、金属被覆、異物質内包により、単層ナノチューブの用途は更に広がると考えられている。

【0004】従来、単層ナノチューブは、鉄、コバルト、ニッケル、ランタン等の金属を陽極の炭素棒に混入し、アーク放電を行うことにより製造されている。しかし、この方法では、生成物中に、単層ナノチューブの他、多層ナノチューブ、黒鉛、アモルファスカーボンが混在し、収率が低い他、単層ナノチューブの糸径・糸長もバラツキがあり、糸径・糸長の比較的揃った単層ナノチューブを高収率で製造することは困難であった。従って、現状では、糸径・糸長の比較的揃った単層ナノチューブを高収率で製造することが大きな課題となっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、糸径・糸長が比較的揃った単層ナノチューブを高収率で製造するためのカーボンナノチューブの製造方法及びそのための製造用原料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】鋭意研究を重ねた結果、ナノチューブの黒鉛シートは、数ナノメートルから数ミクロン程度の金属を核として成長していくこと、核となる金属の粒径により黒鉛シートの成長及びナノチューブの糸径・糸長が大きな影響を受けること並びに黒鉛シートを粒子サイズがナノオーダー（100nm以下）である金属を核として成長させることにより、糸径・糸長が比較的揃った単層ナノチューブが高収率で生成することが明らかになった。そこで、本発明者らは、原料としてナノオーダーで金属を分散した炭素を使用することを考え、本発明を完成した。

【0007】本発明は、ドライプロセス（例えば、レーザー蒸着法、抵抗加熱法、アーク放電法、高周波誘導加熱法、プラズマ法、熱CVD法、電子線蒸着法、燃焼法、好ましくは、真空中又は不活性ガス若しくは水素ガス中で実施するドライプロセス、例えば、容器の内壁沿いに不活性ガスを流通させながら、不活性ガス又は水素ガス中で実施するドライプロセス）によってカーボンナノチューブを製造する方法において、ナノチューブを形成する黒鉛シートを粒子サイズが100nm以下である金属粒子を核として成長させること又は原料として以下の（1）～（3）からなる群から選ばれる1種又は2種以上を使用することを特徴とする単層ナノチューブの製造方法にある：

（1）金属高分散炭素、即ち、粒子サイズが100nm以下（好ましくは50nm以下、更に好ましくは10nm以下、通常は1nm以上）である金属粒子が分散した炭素、例えば、炭素原料に金属原料（例えば、有機金属化合物）を加え液層反応後、炭化した金属分散炭素、金属メッキした炭素、金属をインターカレート又はドーブした炭素、メカニカルアローイング法により複合化した金属炭素複合材料、

（2）金属複合化炭素粒子、即ち、粒子サイズが100nm以下（好ましくは50nm以下、更に好ましくは10nm以下、通常は1nm以上）である金属と炭素との複合化粒子、例えば、炭素原料（例えば、メタン）と金属原料（例えば、有機金属化合物）をプラズマ中に供給することにより得られる金属と炭素との複合化粒子、又は

（3）メタン及び金属又は金属化合物。

【0008】（1）金属高分散炭素、即ち、粒子サイズが100nm以下（好ましくは50nm以下、更に好ましくは10nm以下、通常は1nm以上）である金属粒子が分散した炭素、例えば、炭素原料に金属原料（例え

は、有機金属化合物）を加え液層反応後、炭化した金属分散炭素、金属メッキした炭素、金属をインターカレート又はドーブした炭素、メカニカルアローイング法により複合化した金属炭素複合材料、又は（2）金属複合化炭素粒子、即ち、粒子サイズが100nm以下（好ましくは50nm以下、更に好ましくは10nm以下、通常は1nm以上）である金属と炭素との複合化粒子、例えば、炭素原料（例えば、メタン）と金属原料（例えば、有機金属化合物）をプラズマ中に供給することにより得られる金属と炭素との複合化粒子からなる群から選ばれる1種又は2種以上のカーボンナノチューブ製造用原料。

【0009】上記の金属としては、黒鉛化触媒として有用な金属、例えば、遷移金属（好ましくは、Fe、Co、Ni、Pd、ランタン系元素）；IVB族の金属（好ましくは、Sn、Ge、Pb）；アクチノイド系元素（好ましくは、Fm）を挙げることができる。これらの金属は、単独で又は混合物（2元系、3元系等）として使用することができる。本発明において、炭素は、特に定義する場合を除いて、その形態（結晶性等）を問うことなく、炭素全般を意味し、一般的な炭素の他、黒鉛も含む。本発明において、粒子サイズは、粒子の最大径を意味し、その分散状態（粒子サイズ）は、例えば、電子線マイクロアナライザーにより観察（測定）することができる。

【0010】

【発明の実施の形態】

ドライプロセス

カーボンナノチューブを合成するのに有用なドライプロセスとして、レーザー蒸着法、抵抗加熱法、アーク放電法、高周波誘導加熱法、プラズマ法、熱CVD法、電子線蒸着法、燃焼法等がある。

【0011】これらカーボンナノチューブを生成するドライプロセスに共通なことは、原料である炭素（黒鉛）、炭素前駆体（例えば、有機化合物）等を、加熱したり、レーザー照射したり、電子線照射したり、アーク放電したり、プラズマフレーム中に導入したりすることにより、熱、光、電子等によって高エネルギーを与えて、蒸発、ラジカル化、イオン化、低分子量化させて、非常に活性な高エネルギーをもった気体の分子、原子種を発生させて、その高エネルギー状態又は冷却されてくる過程において様々な形態の炭素材料（フラーレン、カーボンナノチューブ、すす等のナノスケールの炭素材料）を発生させることである。

【0012】それらの生成反応においては、金属触媒の存在が大きな役割を果たすことがわかっている。原料として、（1）炭素原料に金属原料（例えば、有機金属化合物）を加え液層反応後、炭化した金属分散炭素、

（2）金属高分散炭素、（3）金属複合化炭素粒子又は（4）メタン及び金属又は金属化合物を使用し、ナノチ

ューブを形成する黒鉛シートを粒子サイズが100nm以下である金属粒子を核として成長させることにより、単層ナノチューブを効率よく生成させることができる。

【0013】代表的なカーボンナノチューブの生成法を以下に例示する。

【0014】レーザー蒸着法は、不活性ガス、例えば、アルゴンガスの流れの中で、炭素のレーザー蒸着を行う方法である。レーザー蒸着法では、不活性ガスの流れの上流側から炭素（黒鉛）ターゲットにレーザーを照射することにより、冷却部分にカーボンナノチューブが生成する。ターゲットのレーザーを照射する部分の一部又は全部を、金属高分散炭素又は金属複合炭素粒子で構成することにより、単層ナノチューブを効率よく生成させることができる。

【0015】抵抗加熱法は、不活性ガス中、例えば、ヘリウムガス中で黒鉛棒を通电加熱することにより、カーボンナノチューブを含む各種の炭素材料が生成させる方法である。通电加熱する黒鉛棒の一部又は全部を、金属高分散炭素又は金属複合炭素粒子で構成することにより、単層ナノチューブを効率よく生成させることができる。

【0016】アーク放電法は、両カーボン電極をわずかに離れた状態でアーク放電させることにより、各種の炭素材料を生成させる方法である。アーク放電法では、容器の壁面等にカーボンナノチューブが生成する。カーボン電極（特に、正極）の一部又は全部を、金属高分散炭素又は金属複合炭素粒子で構成することにより、単層ナノチューブを効率よく生成させることができる。

【0017】高周波誘導加熱法は、原料黒鉛に渦電流を流し、これを加熱蒸発することにより、カーボンナノチューブを含む各種の炭素材料を生成させる方法である。原料黒鉛の一部又は全部を、金属高分散炭素又は金属複合炭素粒子で構成することにより、単層ナノチューブを効率よく生成させることができる。

【0018】プラズマ法では、高周波誘導等により発生させたプラズマフレーム中に、炭素前駆体（例えば、有機化合物）等を導入することにより、プラズマ化したカーボン成分が壁面において冷却される過程でカーボンナノチューブが生成する。炭素前駆体の一部又は全部をメタンで構成し、金属又は金属化合物とともに、プラズマフレーム中に導入することにより、単層ナノチューブを効率よく生成させることができる。

【0019】熱CVD法は、炭素原料（有機化合物）を反応炉内に導入し、熱分解した成分を基板上に析出させる方法である。熱CVD法では、熱分解した成分が基板上に析出する際にカーボンナノチューブが成長する。有機化合物の一部又は全部をメタンで構成し、金属又は金属化合物とともに、反応炉内に導入することにより、単層ナノチューブを効率よく生成させることができる。

【0020】製造用原料

（1）金属高分散炭素

金属高分散炭素は、例えば、炭素原料（コールタール、石油系重質油、合成樹脂等）に金属原料（例えば、有機金属化合物）を加え、必要に応じて溶媒及び酸を加えた原料混合物を、液相で、エアフローイング反応させ又は熱処理し若しくは蒸留した後、必要に応じて粉碎、不融化した後に炭化する方法により、製造することができる。高分子中に、金属を配位又は錯体化させることにより、高分散させた金属高分散高分子を、必要に応じて、粉碎、不融化した後に炭化させる方法によっても金属高分散炭素を製造することができる。炭化温度は、特に限定されないが、500～3000℃程度が望ましい。

【0021】金属高分散炭素は、例えば、金属メッキ炭素は、電解メッキ、還元メッキ等により、炭素上に金属を析出させて、金属をアトム化する方法により製造することができる。金属メッキ炭素は、例えば、フェルト状の炭素繊維の表面に、金属をメッキすることにより製造することができる（特開平4-11058号公報）。炭素上に金属をメッキする際の条件は、任意に選択することができる。

【0022】金属高分散炭素は、例えば、電気化学的又は化学反応的に、炭素に金属又は金属化合物をインターカレート又はドーブさせた後に、必要に応じて、熱、水又は電気的に還元する方法により製造することができる。ここで、インターカレートは、金属又は金属化合物と黒鉛とを反応させ、金属又は金属化合物が黒鉛の層間に存在する層間化合物を生成させることと主を意味し、ドーブは、金属又は金属化合物を炭素（黒鉛）の表面又は層間以外の空隙に存在させることを主に意味する。

【0023】炭素に金属又は金属化合物をインターカレート又はドーブさせることは、公知の方法により、実施することができる。例えば、炭素に金属又は金属化合物をインターカレートする方法としては、容器内に黒鉛と金属又は金属化合物とを分離した状態で配置し、炭素及び金属又は金属化合物を加熱し、炭素に金属又は金属化合物の蒸気を反応させるtwo-bulb法、黒鉛と金属又は金属化合物との混合物を加熱する混合法及び黒鉛が存在する溶液中で金属又は金属化合物を酸化する溶液法がある。混合法には、例えば、金属又は金属化合物を融解して黒鉛と反応させる溶融塩法がある。溶液法には、例えば、金属又は金属化合物を酸化剤により酸化する化学酸化法、黒鉛を電極として金属又は金属化合物を電気化学的に酸化する電気化学法がある。

【0024】金属高分散炭素は、例えば、炭素と金属をメカニカルアローイング法により、複合化（合金化）する方法により、製造することができる。例えば、結晶性カーボン材と金属粉末との混合材料を、ボールミルを使用して、混合・摩砕することにより、炭素と金属とを加圧微細化・複合化することができる。好ましい実施の形態では、得られる複合材粒子のカーボンマトリックス中

の金属粒子の粒子サイズが100nm以下となるように加圧微細化・複合化を行う。

【0025】結晶性カーボン材と金属粉末とを適量配合して混在させ、これら混合粉末を加圧すれば、微細混合が進行し、各粒子の均一性が高まると共に、各粒子の有する性質に機能性が付加され、より高い性能と機能性を有する合金粒子、即ち、複合材粒子が生成する。特に、加圧を、高エネルギーボールミル等を使用して、いわゆる機械的合金化処理により実施すると、各粒子は加工され扁平状になって新生面を露出し、この新生面同士が接合され合体するようになって、このことが繰り返され、衝突・圧縮衝撃力により微細化と均質化が一層進行し、ナノオーダーの微細構造を有する複合材粒子が生成する。

【0026】(2) 金属複合化炭素粒子

金属複合化炭素粒子は、例えば、炭素原料と金属原料をプラズマ中に供給して複合化させる方法(プラズマ法)により、製造することができる。炭素原料としては、炭化水素化合物、例えば、メタンを使用することができ、金属原料としては有機金属化合物を使用することが

【0027】(3) メタン及び金属又は金属化合物
メタンと金属又は金属化合物とを、個別にドライプロセスに供給し、蒸発させて、炭化させることにより、カーボンナノチューブを製造することができる。金属化合物としては、ドライプロセス中で分解して金属を生成する化合物、例えば、有機金属化合物を使用することができ

【0028】

【実施例】

実施例1～6

コールドタールに、有機金属化合物(Coアセチルアセトナート(Co換算1.0at%)、Yアセチルアセトナート(Y換算0.3at%)、キノリン及び酢酸を添加し、330℃でエアブローイング反応を3時間行い、軟化点280℃の金属高分散等方性ビッチを製造した。該ビッチを電子線マイクロアナライザー(EPMA)で観察すると金属が高度に分散されている様子が観察された。その後、不融化石、500℃(実施例1)、1000℃(実施例2)、1500℃(実施例3)、2000℃(実施例4)、2500℃(実施例5)又は3000℃(実施例6)で炭化し、金属高分散炭素を合成した。

【0029】その後、アーク放電の正電極(炭素棒)に穴をあけそこに金属高分散炭素を挿入し、アーク放電させることにより、単層ナノチューブを合成した。アーク放電の条件としては、雰囲気はヘリウム50 Torrとし、放電電圧は25V、放電電流は100Aとした。透過電子顕微鏡(TEM)観察により、1～2nm程度の比較的揃った直径を有する単層ナノチューブが約80～90%の収率で得られたことが確認された。炭化温度が高くなるに従い、単層ナノチューブの収率が増加する傾向にあった。

【0030】実施例7～9

Coアセチルアセトナートの添加量(Co換算(at%))：Yアセチルアセトナートの添加量(Y換算(at%))を0.1：0.3(実施例7)、0.6：2(実施例8)、0.9：3(実施例9)に変えた以外は、実施例2と同様にして単層ナノチューブを合成した。TEM観察により、1～2nm程度の比較的揃った直径を有する単層ナノチューブが約80～90%の収率で得られたことが確認された。添加量が高くなるに従い、単層ナノチューブの収率が増加する傾向にあった。

【0031】実施例10～11

有機金属化合物の種類を、Coアセチルアセトナート(Co換算1at%)－Snアセチルアセトナート(Sn換算0.3at%) (実施例10)又はCoアセチルアセトナート(Co換算1at%)－Yアセチルアセトナート(Y換算0.3at%)－Snアセチルアセトナート(Sn換算0.3at%) (実施例11)に変えた以外は、実施例2と同様にして単層ナノチューブを合成した。TEM観察により、それぞれ、1～2nm程度の比較的揃った直径を有する単層ナノチューブが約85～90%の収率で得られたことが確認された。

【0032】実施例12

メタン及び有機金属化合物(Coアセチルアセトナート(Co換算1at%)、Yアセチルアセトナート(Y換算0.3at%))をプラズマ中に挿入し、金属高分散ナノパーティクルを製造した。パーティクルをEPMAで観察すると金属が高度に分散されている様子が観察された。その後、アーク放電の正電極(炭素棒)に穴をあけそこに金属高分散ナノパーティクルを挿入し、実施例1～11と同様にして、アーク放電させることにより、単層ナノチューブを合成した。TEM観察により、1nm程度の比較的揃った直径を有する単層ナノチューブが90%の収率で得られたことが確認された。

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**